

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

=> s jp0517199/pn  
L14 0 JP0517199/PN

=> s jp05171199/pn  
L15 1 JP05171199/PN

=> d l15 all

L15 ANSWER 1 OF 1 CAPLUS COPYRIGHT 2001 ACS

Full Citing  
Text References

AN 1994:10780 CAPLUS  
DN 120:10780  
TI Granular detergent compositions with high bulk density  
IN Saito, Takashi; Nakaya, Hiroshi; Mukoyama, Koji  
PA Lion Corp, Japan  
SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 6 pp.  
CODEN: JKXXAF  
DT Patent  
LA Japanese  
IC ICM C11D017-06  
ICS C11D003-08  
CC 46-5 (Surface Active Agents and Detergents)  
FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	<u>JP 05171199</u>	A2	19930709	<u>JP 1991-357748</u>	19911225
OS	MARPAT 120:10780				
AB	The title compns. that do not adhere to fabrics and have good long-term storability (hydrolysis resistance) comprise C8-22 fatty acid lower alkyl ester sulfonate salt 1-5, other anionic surfactant 15-60, silicate 1-5, and carbonate 10-40% and have bulk d. $\geq 0.5$ g/mL. A typical compn. comprised C14-16 $\alpha$ -sulfofatty acid Me ester Na salt 3, K linear alkyl(C14-16)benzenesulfonate 15, K C14-16 $\alpha$ -olefinsulfonate 12, soap 4, polyethylene glycol tridecyl ether 3, Na silicate 4, K carbonate 10, Na carbonate 20, zeolite A 20, fluorescent brightener 0.2, water 6, and Na sulfate to 100%.				
ST	anionic surfactant granular detergent storability				
IT	Surfactants				
	(anionic, sulfonates, in granular laundry detergents with high bulk d.)				
IT	Detergents				
	(laundry, granular, anionic, with high bulk d.)				
IT	497-19-8, Sodium carbonate, uses <u>584-08-7</u> , Potassium carbonate <u>1344-09-8</u> , Sodium silicate				
RL:	USES (Uses)				
	(in granular laundry detergents with high bulk d.)				

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-171199

(43) 公開日 平成5年(1993)7月9日

(51) Int.Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 1 1 D 17/06

3/08

審査請求 未請求 請求項の数1(全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平3-357748

(22) 出願日 平成3年(1991)12月25日

(71) 出願人 000006769

ライオン株式会社

東京都墨田区本所1丁目3番7号

(72) 発明者 斉藤 恭士

東京都墨田区本所1丁目3番7号 ライオン株式会社内

(72) 発明者 仲屋 宏

東京都墨田区本所1丁目3番7号 ライオン株式会社内

(72) 発明者 向山 恒治

東京都墨田区本所1丁目3番7号 ライオン株式会社内

(74) 代理人 弁理士 白村 文男

(54) 【発明の名称】 高嵩密度粒状洗剤組成物

(57) 【要約】

【構成】 LAS、AOS、AS等のアニオン界面活性剤15～60%、コー・サーファクタントとしての脂肪酸低級アルキルエステルスルホン酸塩1～5%、珪酸塩1～5%、炭酸塩10～40%を含有した嵩密度が0.5g/cc以上の高嵩密度粒状洗剤。

【効果】 高い洗浄力を有し、布付着を起こさず、しかも長期保存後にも脂肪酸低級アルキルエステルスルホン酸塩の加水分解が防止され、本来の優れた洗浄性能を示す。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 脂肪酸残基の炭素数が8～22の脂肪酸低級アルキルエステルのスルホン酸塩：1～5重量％、

(B) 上記(A)成分以外のアニオン界面活性剤：15～60重量％、

(C) 珪酸塩：1～5重量％、

(D) 炭酸塩：10～40重量％

を含有し、嵩密度が0.5g/cc以上であることを特徴とする高嵩密度粒状洗剤組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、高い洗浄性能を有し、布付着を起こさない高嵩密度粒状洗剤組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来の衣料用洗剤は、組成物中に洗浄性能にはほとんど寄与しない増量剤（通常は芒硝が用いられる）を添加し、かつこれを噴霧乾燥により嵩密度0.3g/cc程度のビーズ状中空粒子として製造していた。

【0003】しかし、このような洗剤は比重が軽く活性剤濃度も低いため、輸送コストがかさむ上、保管・陳列にもかなりのスペースが必要であり、さらに一般家庭においても置き場所に困ったり、計量しにくかった。そこで最近では、少ない洗剤使用量で洗浄が可能な高嵩密度粒状洗剤の製造方法が提案されており（特開昭60-96698号公報）、すでに上市され、粒状洗剤の主流となっている。さらに現在では、洗剤の基本性能としての洗浄力がより優れた高嵩密度洗剤の開発が望まれている。

【0004】一方、脂肪酸低級アルキルエステルのスルホン酸塩は、洗浄力、特に耐硬水性に優れた界面活性剤であり、これを配合した高嵩密度洗剤組成物が報告されている（例えば、特開昭62-597号公報）。しかしこれはあくまで、脂肪酸低級アルキルエステルスルホン酸塩を主界面活性剤として用いており、洗剤中に配合されるアニオン界面活性剤の半分以上を占めている。また、脂肪酸低級アルキルエステルスルホン酸塩の配合量も比較的多く、約10%以上配合の実施例が開示されている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明者らは、従来から粒状洗剤に汎用されている直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩、 $\alpha$ -オレフィンスルホン酸塩、アルキル硫酸塩などのアニオン界面活性剤を主体とし、これに少量添加活性剤として、すなわちいわゆるコー・サーファクタント（Co-Surfactant）として脂肪酸低級アルキルエステルスルホン酸塩を用いることで飛躍的に洗浄力が向上することを見いだした。

【0006】しかし、脂肪酸低級アルキルエステルスル

ホン酸塩は、経時により加水分解されてエステル結合が切断され、脂肪酸スルホン化物のジ塩に変化してしまうという問題があった。このジ塩は、エステルスルホン酸塩に比べて洗浄力が見劣りするため、初期の洗浄力が維持できなくなる。特にコー・サーファクタントとして、直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩や $\alpha$ -オレフィンスルホン酸塩などの液晶を形成する界面活性剤を多量に含有する洗剤組成物に配合した場合、加水分解の度合も大きい。

10 【0007】さらに、脂肪酸低級アルキルエステルスルホン酸塩の添加により、溶解性の低下をきたし、布付着を生じるという問題がある。本発明は、脂肪酸低級アルキルエステルスルホン酸塩をコー・サーファクタントとして用い、長期保存においても高い洗浄力を有し、かつ、布付着の良好な高嵩密度粒状洗剤組成物を提供するものである。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明においてコー・サーファクタントとして用いられる脂肪酸低級エステルスルホン酸塩は、添加により高い洗浄力増強効果を示すが、一方において布付着の増大を引き起こす。そこで、シリケートを添加することにより、布付着を向上させ、さらに、粉体物性も向上させる。しかし、シリケートの添加により、経時で脂肪酸低級アルキルエステルスルホン酸塩の加水分解を引き起こす。そこでさらに、この問題を解決するために、炭酸塩を所定量配合した。

【0009】すなわち、本発明の高嵩密度粒状洗剤組成物は、以下の(A)～(D)成分を配合し、嵩密度が0.5g/cc以上であることを特徴とする。

30 (A) 脂肪酸残基の炭素数が8～22の脂肪酸低級アルキルエステルのスルホン酸塩：1～5重量％。

(B) 上記(A)成分以外のアニオン界面活性剤：15～60重量％、

(C) 珪酸塩：1～5重量％。

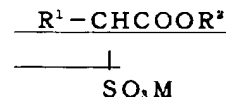
(D) 炭酸塩：10～40重量％。

## 【0010】

【実施態様】(A)成分の脂肪酸低級アルキルエステルのスルホン酸塩は、典型的に下記化1で表わされ、これは $\alpha$ -スルホン脂肪酸エステル塩とも呼ばれている。

40 【0011】

## 【化1】



(R<sup>1</sup>：アルキル基またはアルケニル基

R<sup>2</sup>：C<sub>1</sub>～C<sub>3</sub>程度の低級アルキル基

M：対イオン)

【0012】対イオンとしては水溶性塩が用いられるが、アルカリ金属塩、とりわけナトリウム塩が好まし

50 い。

【0013】飽和脂肪酸低級アルキルエステルのスルホン酸塩は、エステル交換または脂肪酸のエステル化により、所定炭素数の脂肪酸低級アルキルエステルを製造したのち、通常のスルホン化装置を用いて無水硫酸等のスルホン化剤と反応させ、必要に応じて熟成、漂白を行なったのち、中和することにより得られる。また、脂肪酸のスルホン化物を低級アルキルエステル化することによっても得られる。さらに、不飽和脂肪酸低級アルキルエステルのスルホン酸塩も用いられ、所定炭素数の不飽和脂肪酸等を出発原料として、上記と同様に製造される。

【0014】原料脂肪酸としては、牛脂、ヤシ油、パーム油などから誘導される動植物起源の所定炭素数の脂肪酸や、合成脂肪酸が用いられる。脂肪酸低級アルキルエステルスルホン酸塩の脂肪酸残基( $R^1-CHCO$ )の炭素数は8~22であり、好ましくは10~18である。

【0015】(B)成分のアニオン界面活性剤としては、例えば以下のものが例示できる。

- 1) 平均炭素数8~16のアルキル基を有する直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩、
- 2) 平均炭素数10~20の $\alpha$ -オレフィンスルホン酸塩、
- 3) 平均炭素数10~20のアルキル硫酸塩、
- 4) 平均炭素数10~22の飽和または不飽和脂肪酸塩。

【0016】また、アルカルスルホン酸、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩などの他のアニオン界面活性剤を用いることもできる。これらのアニオン界面活性剤における対イオンとしては、通常ナトリウムやカリウムなどのアルカリ金属塩が適当である。

【0017】(A)成分は洗剤組成物中に1~5重量%、(B)成分は一種またはそれ以上の混合物として用いられ洗剤組成物中に15~60重量%、好ましくは20~40重量%配合される。

【0018】本組成物では、(B)成分を洗浄用の主活性剤として用いており、(B)成分が15重量%未満では十分な洗浄力が得られず、一方、60重量%を超えるとあまりに界面活性剤量が多すぎ、通常の製法では製造困難となる。

【0019】(A)成分の含有量は1~5重量%である。5重量%を超えて配合しても洗浄力向上効果は僅かであり、一方、1重量%未満ではコー・サーファクタントとしての添加効果が小さくなる。また、(A)成分と(B)成分との配合比率は、重量比で(A)/(B)=5/95~25/75が好ましく、より好ましくは10/90~20/80である。配合比率が5/95以下では十分な相乗効果が必ずしも期待できず、また、25/75以上では効果が飽和してしまう場合がある。

【0020】(C)成分である珪酸塩としては化2

【化2】 $Na_2O \cdot nSiO_2$  ( $n=2.0 \sim 3.2$ )

で表わされる珪酸ナトリウムが好適である。珪酸ナトリウムは乾燥されると強固なネットワーク構造を形成し、粉体の流動性を向上させ、かつ金属の腐食を防止する作用も有しており、洗剤用ビルダーとしてきわめて好ましい基材である。しかし、このような珪酸塩は非結晶性であり、 $Na_2O$ で示されるアルカリ部分は乾燥時でも $SiO_2$ で示される酸性部分と結晶を形成できず、かなりの自由水を有していると考えられる。このため、(A)成分の脂肪酸低級アルキルエステルのスルホン酸塩は加水分解を受け易くなる。さらに、(B)成分であるアルキルベンゼンスルホン酸塩など液晶を形成しやすいアニオン界面活性剤と珪酸塩が共存すると、珪酸塩による脂肪酸低級アルキルエステルのスルホン酸塩の加水分解は促進される傾向にある。

【0021】本発明の洗剤組成物において珪酸塩の含有量は1~5重量%であることが必須であり、2~4重量%が好ましい。珪酸塩の配合量が5重量%を超えると、保存により脂肪酸低級アルキルエステルのスルホン酸塩の加水分解が進み、初期の洗浄力が維持できなくなる。一方、1重量%未満では、洗剤粒子の流動性や布付着性が悪く好ましくない。

【0022】(D)成分の炭酸塩としては、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムなどが用いられる。炭酸塩は、本発明の洗剤組成物中に10~40重量%配合され、好ましくは15~30重量%配合される。炭酸塩の配合量が10重量%未満では、脂肪酸低級アルキルエステルスルホン酸塩の加水分解を防止できず、洗浄力が低下する。一方、40重量%を超えて炭酸塩を配合しても、すでに添加効果は飽和しており、他の成分の配合を制約するだけである。

【0023】また、(D)成分の炭酸塩として、(D<sub>1</sub>)炭酸ナトリウムと(D<sub>2</sub>)炭酸カリウムとを、重量比で $D_1/D_2=80/20 \sim 25/75$ の割合で配合することが好ましく、これにより脂肪酸低級アルキルエステルスルホン酸塩のいっそうの加水分解抑制効果と、高嵩密度粒状洗剤の良好な溶解性が得られる。

【0024】さらに、本発明の高嵩密度粒状洗剤組成物には、上記必須成分の他に通常、洗剤に添加される界面活性剤や無機塩、キレートビルダー、再汚染防止剤、酵素、蛍光剤、香料、漂白剤、漂白活性化剤などの公知成分を添加することができる。

【0025】その例として、界面活性剤としては、ポリオキシエチレンのアルキルおよびアルケニルエーテルや脂肪酸エステル、糖脂肪酸エステル、アルキルアミノキサイドなどの非イオン活性剤、テトラアルキルアンモニウムクロライドのようなカチオン活性剤やアルキルスルホベタインのような両性活性剤があり、泡コントロール剤として脂肪酸のナトリウム塩いわゆる石鹼を配合することができる。

【0026】キレートビルダーとしては、磷酸塩、ポリ

アクリル酸塩、多価カルボン酸塩、ゼオライトなどがあり、再汚染防止剤としてはポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロースなどがあり、酵素としてはプロテアーゼ、セルラーゼ、アミラーゼ、アルカリリパーゼなどがある。

【0027】さらに漂白剤として過炭酸ナトリウム、過ほう酸ナトリウム、漂白活性化剤としてTAED（テトラアセチルエチレンジアミン）、PAG（ペンタアセチルグルコース）、TMP-C1（1-クロロ-4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン）、NOBS（ノナイルオキシベンゼンスルホン酸）などが使用できる。

【0028】

【発明の効果】本発明によれば、脂肪酸低級アルキルエステル塩をコー・サーファクタントとして用いることにより、高い洗浄力を有し、布付着が防止され、しかも、長期保存後にも脂肪酸低級アルキルエステルスルホン酸塩の加水分解が防止され、本来の洗浄性能を示す高嵩密度粒状洗剤組成物が得られる。本発明は、特に、洗浄用の主活性剤として、アニオン界面活性剤を配合する場合に有用である。

【0029】

【実施例】後記表2に示した組成からノニオン界面活性剤を除いた各成分を用いて固形分45%の洗剤スラリーを調製した。この洗剤スラリーを、向流式噴霧乾燥塔を用い、熱風温度380℃で、水分5%となるように乾燥して、噴霧乾燥品を得た。

【0030】この噴霧乾燥品は、平均粒径350μm、嵩密度0.35g/cc、安息角45度と流動性も良好であった。ついで、この乾燥品、ノニオン界面活性剤および水を連続ニーダ（栗本鉄工所製、KRCニーダ#2型）に導入し、緻密で均一な捏和物を得た。

【0031】このニーダの排出口に5mmφの穴径を80個有した多孔板（厚さ10mm）を設置し、捏和物を約5mmφ×10mmの円筒状ペレットとした。このペレットを2倍量（重量比）の15℃の冷却空気とともに破砕機（スピードミルND-10型、岡田精工（株））

へと導入した。この時、同時に粉砕助剤として微粉砕炭酸ナトリウムを、ペレット100重量部に対して4重量部添加した。

【0032】破砕機は長さ10cmのカッターをクロス4段で有しており、3000rpmで回転し、スクリーンは360度パンチングメタルからなっている。この破砕機を連続で3段接続し、各段スクリーンの穴径を1段目；3.5mmφ、2段目；2mmφ、3段目；1.5mmφとした。破砕機を3段通過した粒子を冷却空気から分離し、後記表2に示した組成を有し、平均粒径500μm、嵩密度0.8g/ccの高嵩密度粒状洗剤組成物を得た。

【0033】これら各洗剤組成物について、洗浄力および布付着性、保存後の脂肪酸低級アルキルエステルスルホン酸塩の加水分解率を測定、評価し、結果を表2に示した。

【0034】（1） 洗浄力の評価方法

（1）人工汚垢の調製

結晶性鉱物であるカオリナイト、バーミキュライトなどを主成分とする粘土を200℃で30時間乾燥したものを無機汚垢として使用した。

【0035】950ccの水にゼラチン3.5gを約40℃で溶解したのち強力な乳化分散機であるポリトロン（スイスキネマティカ製）で0.25gのカーボンブラックを水中に分散した。次に、無機汚垢14.9gを加えてポリトロンで乳化し、さらに有機汚垢31.35gを加えてポリトロンで乳化分散して安定な汚垢浴を作った。この汚垢浴中に10cm×20cmの所定の清浄布（日本油化学協会指定綿布60番）を浸漬したのち、ゴム製2本ロールで水を絞り、汚垢の付着量を均一化した。この汚垢布を105℃で30分間乾燥したのち、汚垢布の両面を左右25回づつラビングした。これを5cm×5cmに裁断して反射率が42±2%の範囲のものを汚垢布に供した。こうして得られた人工汚垢布の汚垢組成は表1の通りである。

【0036】

【表1】

汚 垢 成 分	組成 (wt%)
有機汚垢：	
オレイン酸	28.3
トリオレイン	15.6
コレステロールオレート	12.2
流動パラフィン	2.5
スクワレン	2.5
コレステロール	1.6
油性汚垢合計	62.7
ゼラチン	7.0
無機汚垢	29.8
カーボンブラック（日本油化学協会指定）	0.5

【0037】(11) セバム布の調製  
布(綿メリヤス5×5cm)に1枚当たり表1に示す有機汚垢60mgを付着させて、セバム布とした。

【0038】(111) 評価方法  
25℃、900mlのイオン交換水に洗剤組成物を0.083%になるように溶解し、この溶液中にCaOとして0.0054%になるようにCaCl<sub>2</sub>を加える。こ\*

\*の中に、人工汚垢布(5×5cm)5枚とセバム布3枚を入れ、洗浄メリヤス布を用いて浴比を30倍にあわせ、ターゴトメーターを用いて120rpmで10分間洗浄した後、水洗、乾燥する。被洗物の反射率を測定し、数1により洗浄率を求めた。

【0039】

【数1】

(汚垢布のK/S-洗浄布のK/S)

$$\text{洗浄率}(\%) = \frac{\text{汚垢布のK/S} - \text{未汚垢布のK/S}}{\text{汚垢布のK/S} - \text{未汚垢布のK/S}} \times 100$$

(汚垢布のK/S-未汚垢布のK/S)

R 2 R

$$K/S = (1 - \frac{R}{100}) / \frac{2R}{100}$$

(ケベルカ・ムンクの式)

【0040】(2) 布付着性の評価方法

黒色ナイロンスリップ 80g×2枚

黒色アクリルセーター 180g×2枚

青色綿メリヤスシャツ 100g×5枚

からなる洗濯物を噴流式家庭用電気洗濯機に収め、粒状洗剤と5℃の水道水を用いて洗剤濃度0.26%、浴比30倍の条件下に5分間洗浄した後、5℃の水道水にて3分間づつ2回すすいで脱水し、被洗物に付着した粒子の多寡を下記の基準で目視判定し、布付着を評価した。なお、合格レベルは、◎、○の記号で示された場合である。

【0041】◎：付着粒子がない

○：付着粒子が目立たない

△：付着粒子が若干目立つ

×：付着粒子が著しく目立つ

【0042】(3) 加水分解増加率の測定方法

アニオン界面活性剤量をメチレンブルー逆滴法によって

求め、あらかじめ設定したアニオン界面活性剤の配合比からα-スルホ脂肪酸ジ塩との合計量Mを求める。次に、洗剤組成物をpH11.50の90%エタノール溶液で処理し、α-スルホ脂肪酸ジ塩を不溶物として分離し、メチレンブルー逆滴法によりジ塩の量Sを求め、数2により加水分解率Dを求める。

【0043】

【数2】D = (S/M) × 100%

上記操作により、洗剤組成物の製造直後および60℃で3日間放置後の加水分解率を求め、数3により加水分解率を算出する。

【0044】

【数3】加水分解率(%) = (3日後の加水分解率) - (製造直後の加水分解率)

【0045】

【表2】

試料No.	1*	2*	3	4	5	6	7	8*
組成(wt%) :								
α-SF-Na*	5	-	3	5	5	5	5	5
LAS-K*	15	15	15	15	15	15	15	15
AOS-K*	10	15	12	10	-	10	10	10
AS-Na*	-	-	-	-	10	-	-	-
石けん*	4	4	4	4	4	4	4	4
ノニオン*	3	3	3	3	3	3	3	3
珪酸-Na*	1	4	4	4	4	4	4	7
炭酸-K	10	10	10	10	10	15	20	10
炭酸-Na	20	20	20	20	20	15	10	15
A型ゼオライト	20	20	20	20	20	20	20	20
蛍光剤	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
硫酸-Na	バ ラ ン ス							
水分	6	6	6	6	6	6	6	6
評価 :								
洗浄力(%)	74	69	73	75	73	75	74	75
布付着性	△	◎	○	○	○	○	○	○
加水分解増加率(%)	5	-	30	25	25	20	15	60

- \*1) 試料No. 1, 2, 8は比較例、他は実施例
- \*2)  $\alpha$ -スルホ脂肪酸( $C_{14} \sim C_{16}$ )メチルエステルナトリウム
- \*3) 直鎖アルキル( $C_{14} \sim C_{16}$ )ベンゼンスルホン酸カリウム
- \*4)  $\alpha$ -オレフィン( $C_{14} \sim C_{16}$ )スルホン酸カリウム

- \*5) アルキル( $C_{12}$ )硫酸ナトリウム
- \*6) 脂肪酸( $C_{12} \sim C_{18}$ )ナトリウム
- \*7) アルキル( $C_{13}$ )エーテルエトキシレート  
(エチレンオキサイド平均付加モル数=25)
- \*8)  $Na_2O \cdot 2.2SiO_2$